



TITLE:

冷しそこひの統計力学(非線型・非
平衡状態の統計力学,研究会報告)

AUTHOR(S):

北原, 和夫

CITATION:

北原, 和夫. 冷しそこひの統計力学(非線型・非平衡状態の統計力学,研究会報告). 物性研究 1977, 27(6): F71-F75

ISSUE DATE:

1977-03-20

URL:

<http://hdl.handle.net/2433/89306>

RIGHT:

あるいはスケーリング領域⁶⁾での理論を発展させねばならない。

理論的立場からみると液体のスピンダル分解は充分発達した乱流とある種の類似性がある。また、動的臨界現象で特徴的な諸性質が過渡現象の中で発現する可能性がある。このような現象としての多様性、かつ、理論的基礎が明確であるという点から鑑みて、スピンダル分解の研究はこれからの非平衡系の重要な問題の一つであろう。

参 考 文 献

- 1) J.S.Huang, W.I.Goldburg and A.W.Bjerkaas, Phys. Rev. Letters, 32 (1974), 921.
W.I. Goldburg and J.S.Huang, in *Physics of Non-Equilibrium Systems*, ed. T.Riste (1975).
- 2) K.Kawasaki, to be published in Prog. Theor. Phys.
- 3) T.Ohta and K.Kawasaki, submitted to Prog. Theor. Phys.
- 4) K.Kawasaki, Prog. Theor. Phys. 56 (1976), No.6.
- 5) K.Kawasaki, Prog. Theor. Phys. (to be published)
- 6) M.Suzuki, Prog. Theor. Phys. 56 (1976), 77.

冷しそこひの統計力学

東大・理 北 原 和 夫

牛の眼を冷蔵庫に入れて冷やしておくと、眼のレンズが白く濁ることが知られている。TANAKA と BENEDEK^{1),2)} はレーザー光の散乱光子相関法により、レンズの中にある蛋白質粒子の拡散係数を測定した。STOKES-EINSTEIN の法則を認めるならば、拡散係数から、蛋白質粒子の大きさを評価することができる。このようにして、温度を下げてゆくと、蛋白質粒子が次第に大きくなり、ある温度 T_c で急に、大きなクラスターが生成され、光が強く散乱され、これが、冷しそこひという現象であることが確かめられた。これを統計力学的にとり扱うには、従来の核形成³⁾の理論を援用すればよい。先ず、レンズは、水と N 個の蛋白質粒子の体積 v_0 (半径 20\AA 位だと思われる²⁾) は水分子よりも十分大きいとして、水は連続体の外場として扱う。今、 N 個の

蛋白質粒子の系に対するハミルトニアンを,

$$H_N = \sum_{j=1}^N \frac{P_j^2}{2m} + U(r_1, \dots, r_N) \quad (1)$$

とおこう。n 個の蛋白質粒子からなるクラスターが N_c 個存在するとする。別の大きさのクラスターの可能性を無視することになると, $n = N_c = N$ である。上のポテンシャルエネルギー $U(r_1 \dots r_N)$ は, クラスターの表面と水との相互作用, クラスター内部の粒子間の相互作用を含む。従って,

$$U(r_1 \dots r_N) = \phi(R_1 \dots R_{N_c}) + \sum_{i=1}^{N_c} V(r_1^{(i)} \dots r_n^{(i)}) \quad (2)$$

とあらわされる。 R_i は i 番目のクラスターの重心座標, $r_j^{(i)}$ は i 番目のクラスターに含まれている j 番目の粒子の座標である。 N_c 個のクラスターが存在する確率を求めるためには, カノニカル分布 $e^{-\beta H_N} / h^{3N} N!$ を, N_c 個のクラスターが存在する, という状態に限って位相積分すればよい。従って, その確率 $P(N_c)$ は,

$$P(N_c) = \left(\frac{2\pi m kT}{h^2} \right)^{\frac{3N}{2}} \frac{n^{3N_c}}{(n!)^{N_c} N_c!} \int_V dR_1 \dots \int_V dR_{N_c} e^{-\beta \phi(R_1, \dots, R_{N_c})} \\ \times \prod_{i=1}^{N_c} \int_V d\bar{r}_1^{(i)} \dots \int_V d\bar{r}_{n-1}^{(i)} e^{-\beta \bar{V}(\bar{r}_1^{(i)}, \dots, \bar{r}_{n-1}^{(i)}, -\sum_{j=1}^{n-1} \bar{r}_j^{(i)})} \quad (3)$$

と表わせる。ここで, $\bar{r}_j^{(i)}$ は, i 番目のクラスターに属する j 番目の粒子の重心からの相対座標, $\bar{r}_j^{(i)} = r_j^{(i)} - R_i$ で, ポテンシャル \bar{V} は, この相対座標のみの函数とする,

$$V(r_1^{(i)}, \dots, r_n^{(i)}) \equiv \bar{V}(\bar{r}_1^{(i)}, \dots, \bar{r}_n^{(i)}) \quad (4)$$

もちろん, 定義より $\bar{r}_n^{(i)} = -\sum_{j=1}^{n-1} \bar{r}_j^{(i)}$ である。さて, 一つ一つのクラスターに対してマクロな統計力学が成立するとすれば,

$$f(n, v, T) = -kT \log \left[\frac{1}{n!} \left(\frac{2\pi mkT}{h^2} \right)^{\frac{3n}{2}} \int_v d\mathbf{r}_1 \cdots \int_v d\mathbf{r}_n e^{-\beta \bar{V}(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_n)} \right] \quad (5)$$

は、体積 v ，粒子数 n の系の自由エネルギーを与え、現象論的に

$$f(n, v, T) = un + \alpha n^{2/3} \quad (6)$$

とおける。 un は体積に比例する自由エネルギーの部分、 $\alpha n^{2/3}$ は表面の自由エネルギーをあらわす。Eq. (3) と Eq. (5) にあらわれているクラスター内部の座標に関する積分の比

$$P_0 = \frac{n^3 \int_v d\bar{\mathbf{r}}_1 \cdots \int_v d\bar{\mathbf{r}}_{n-1} e^{-\beta \bar{V}(\bar{\mathbf{r}}_1, \dots, \bar{\mathbf{r}}_{n-1}, -\sum_{j=1}^{n-1} \bar{\mathbf{r}}_j)}}{\int_v d\mathbf{r}_1 \cdots \int_v d\mathbf{r}_n e^{-\beta \bar{V}(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_{n-1}, \mathbf{r}_n)}} \quad (7)$$

は、 n 個の粒子が体積 v の中を運動するとき重心が体積 v の中心に来る確率を与える。とくに、クラスターの中に粒子がぎっしりとつまっている場合は、

$$P_0 = 1/v_0 \quad (8)$$

と置いて良いであろう。クラスターの重心間の相互作用 $\phi(\mathbf{R}_1, \dots, \mathbf{R}_{N_c})$ については、これを剛体球として、Carnahan の状態方程式⁴⁾ を使えば、

$$\frac{1}{N_c!} \int d\mathbf{R}_1 \cdots \int d\mathbf{R}_{N_c} \cong \left[\frac{v}{y} \exp \left\{ \frac{1-6y+4y^2}{(1-y)^2} \right\} \right]^{N_c} \quad (9)$$

となる。ここで $y = v N_c / V$ は N_c 個のクラスターが全体積 V に占める割合をあらわす。以上の結果をとりまとめ、 $N_c / N = v_0 / v = 1/n = x^3$ とおくと、 $N \rightarrow \infty$ で $\psi(x) \equiv (1/N) \log P(N_c)$ は、

$$\psi(x) \simeq \Delta(y) x^3 - x^3 \log x^3 - (1/kT)(u + \alpha x) \quad (10)$$

となる。ここで、

$$\Delta(y) \equiv -\log y + (1-6y+4y^2)/(1-y)^2 \quad (11)$$

で y の減少函数である。 $y \simeq 0.38$, $\Delta(y) = -1.0$ の場合の典型的な $\psi(x)$ の形を図に示そう。

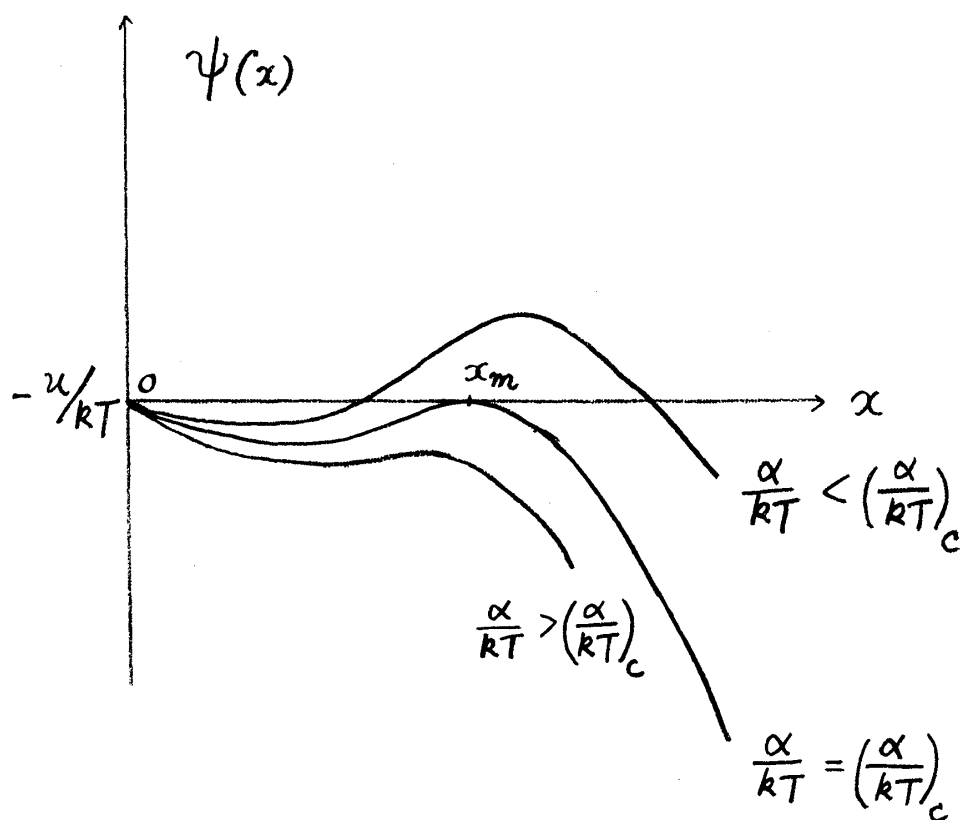


図 1.

ある臨界的な $(\alpha/kT)_c$ があって, $\alpha/kT < (\alpha/kT)_c$ (高温) では, $x=0$ と $x=x_m > 0$ に $\psi(x)$ の極大値があるが $x=x_m$ の方が確率的に高く実現する。つまり大部分のクラスターのサイズは $n=1/x_m^3$ である。 α/kT が丁度 $(\alpha/kT)_c$ になると, 無限大のクラスター ($x=0$) と有限なクラスター ($x=x_c$) とが共存するので, 急に白濁がおこるのである。この簡単なモデルから, 粒子の濃度 (y) を増すと T_c が増すこと (α を一定とする), また x_c が減少することなどを見ることができる。但し, このモデルの難点は, 実験の状況に近い y の値では, x_c が $1/2 \sim 1/3$ 程度で, クラスターをマクロな体系とした扱いとやや矛盾するように思われる。また, 実験では, $y \simeq 30\%$ 程度の濃度であり, Carnahan の式や Stokes-Einstein 則の濃度依存性が問題になってくるであろう。

参 考 文 献

- (1) T.TANAKA and G.BENEDEK, Investigative Ophthalmology, St. Louis **14**, 449(1975).
- (2) 田中豊一, 科学 **45**, 280 (1975)
- (3) H. Reiss, J.L. KATZ and E.R. COHEN, J. Chem. Phys. **48**, 5553 (1968); H. Reiss, J. Colloid Interface Science **53**, 61 (1975).
- (4) N.F. Carnahan and K.E. Starling, J. Chem. Phys. **51** 635(1969).

極性液体中の電子の溶媒和過程に対する
回転拡散方程式の応用

東北大・理 安 藤 隆 光

§ 1. 序 論

媒質に放射線をあてると、飛び出した二次電子が媒質中で減速され、熱平衡化して遂には媒質にトラップされる。これを捕促電子というが、この電子自身の強い電場のために周囲の中性分子が配向して溶媒和された電子、すなわち溶媒和電子が生成される。溶媒和時間（捕促電子が生じてから溶媒和電子ができるまでの時間）を理論的に推定するモデルとして Wave Packet Model¹⁾と第一溶媒和層分子の回転を Debye の誘電緩和モデルで考慮するもの^{2),3)}とがある。後者は巨視的な方程式

$$\xi \frac{d}{dt} \langle \theta \rangle = - \mu F \sin \langle \theta \rangle \quad (1)$$

に基づいている。 ξ は摩擦係数、 $\langle \theta \rangle$ は分子双極子と電場 F （ここでは簡単のため一定とする）とのなす角度についての平均値、 μ は永久双極子モーメントである。双極子間相互作用はあらわには考慮されていないが、 ξ に含まれていると考えてよい。ここで注意すべき事は誘電緩和の場合と異なり F は外部電場ではなく、電子による、電子の周囲の分子に作用する電場であるから、 F はかなり強い ($\frac{\mu F}{kT} \cong 5 \sim 15$) というこゝとである。さて回転拡散方程式